

BEST AVAILABLE COPY

(51)

Int. Cl. 3:

C 07 D 323/06

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 29 12 767 A 1

(11)

# Offenlegungsschrift 29 12 767

(21)

Aktenzeichen:

P 29 12 767.1

(22)

Anmeldetag:

30. 3. 79

(43)

Offenlegungstag:

9. 10. 80

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Trioxan

(71)

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

(72)

Erfinder:

Bär, Helmut, Dipl.-Ing., 6050 Offenbach;  
Burg, Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr., 6200 Wiesbaden; Mader, Herbert,  
Ing.(grad.), 6085 Nauheim; Mück, Karl-Friedrich, Dipl.-Chem. Dr.;  
Sextro, Günter, Dipl.-Chem. Dr.; 6200 Wiesbaden;  
Voigt, Hartmut, Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt

DE 29 12 767 A 1

2912767

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Trioxan,  
gegebenenfalls zusammen mit cyclischen Formalen, aus  
wässrigen Formaldehyd-Lösungen, die gegebenenfalls  
mindestens ein Diol und/oder mindestens ein Epoxyd ent-  
halten, in Gegenwart von sauren Katalysatoren in einem  
Zwangsumlaufreaktor mit Verdampfer bei Verweilzeiten von  
2 bis 240 Minuten, dadurch gekennzeichnet, daß das den  
Verdampfer verlassende Dampf-Flüssigkeitsgemisch unter  
den Flüssigkeitsspiegel der Reaktionsmischung im  
Reaktor eingeleitet wird und der dampfförmige Produkt-  
strom aus dem Reaktor austritt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das den Verdampfer verlassende Dampf-Flüssigkeits-  
gemisch 30 bis 70 % unterhalb des Flüssigkeitsspiegels  
eingeleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß die das System verlassende Dampfmenge, bezogen auf  
die durch den Verdampfer umlaufende Produktmenge, 6  
bis 14 % beträgt.

030041/0326

- 1 - 2

2912767

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 79/F 081 29.3.1979 Dr.ZR/cr

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Trioxan

Die Herstellung von Trioxan aus wässrigem Formaldehyd wird  
verschiedentlich in der Literatur beschrieben (vgl.

Walker, Formaldehyde, Reinhold Publ. New York, 3. Auflage,  
1964, Seite 198-199). Das bei höheren Temperaturen in

- 5 Gegenwart saurer Katalysatoren gebildete Trioxan wird  
hierbei durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch abge-  
trennt. Der Synthesedampf, der außer Trioxan, Wasser und  
Formaldehyd noch Nebenprodukte der Synthese enthält, wird  
meist entsprechend der US-Patentschrift 2 304 080 in einer  
10 dem Reaktor aufgesetzten Verstärkerkolonne oder entsprechend  
der GB-PS 1.012.372 in einer mit Verstärker und Abtriebs-  
teil versehenen Kolonne rektifiziert. Die erhaltene  
trioxanreiche Fraktion wird durch Extraktion und/oder ein  
anderes bekanntes Trennverfahren weiter aufgearbeitet.

15

Es ist bekannt, daß die Zeitausbeuten (g Trioxan pro  
kg Formaldehyd und Stunde) bei der Trioxansynthese gering  
sind. Nach der DE-PS 1 135 491 werden z.B. durch einfache  
Destillation des Reaktionsgemisches aus dem Reaktions-

- 20 gefäß Zeitausbeuten von 152 g Trioxan pro kg Formaldehyd  
und Stunde erreicht. Die geringen Zeitausbeuten haben zur  
Folge, daß bei der Herstellung von Trioxan aus wässrigen  
Formaldehyd-Lösungen lange Verweilzeiten benötigt werden.  
Außerdem sind auch große Reaktionsvolumina erforderlich,  
25 um technisch zufriedenstellende Raumzeitausbeuten  
(g Trioxan pro l Reaktionsvolumen und Zeit) zu erhalten.

Zur Erhöhung der Raumzeitausbeuten bei der Trioxansynthese

wurde bereits vorgeschlagen, das chemische Gleichgewicht

- 30 zwischen Formaldehyd und Trioxan im Reaktionsgemisch  
möglichst weitgehend durch Arbeiten bei hohen Ver-  
dampfungsgeschwindigkeiten zu stören.

030041/0326

Diese Verfahrensweise führt jedoch zu niedrigen Trioxan-  
konzentrationen im Synthesedampf (vgl. E.Bartholomé,  
Chem.Ing. Techn. 43 (1971) 597). Die Aufarbeitung solcher  
Reaktionsdämpfe ist wegen der niedrigen Trioxankonzen-  
5 tration sehr energieintensiv.

Weiterhin ist aus der DE-AS 1.543.390 ein Verfahren bekannt  
geworden, für das als maximaler Wert der Zeitausbeute  
1 090 g Trioxan pro kg Formaldehyd und Stunde genannt  
10 werden. Nach diesem Verfahren wird wässrige Formaldehyd-  
Lösung wie üblich in Gegenwart von sauren Katalysatoren  
in einem Umlaufverdampfer zum Sieden erhitzt, und die  
trioxanreichen Synthesedämpfe werden dann über eine, dem  
Reaktor aufgesetzte Kolonne entfernt. In dieser Kolonne  
15 wird dem Synthesedampf Reaktionsflüssigkeit entgegen-  
geleitet, die sich im chemischen Gleichgewicht befindet.  
Hierdurch wird erreicht, daß die Trioxankonzentration  
der Synthesedämpfe auch bei hohen Verdampfungsgeschwindig-  
keiten den Gleichgewichtswert erreicht, der sonst nur  
20 bei niedrigen Verdampfungsgeschwindigkeiten erhalten wird  
und der dem Verteilungsgleichgewicht von Trioxan in gas-  
förmiger und flüssiger Phase entspricht.

Nachteil des Verfahrens gemäß der DE-AS 1.543.390 ist  
25 jedoch, daß Zusatzaggregate benötigt werden, die eine  
erhebliche Vergrößerung des eigentlichen Reaktorvolumens  
und damit eine Erniedrigung der Raumzeitausbeuten be-  
deuten. So besteht in dem beschriebenen Verfahren der  
mit der Reaktionsflüssigkeit in Kontakt kommende Ver-  
30 fahrensteil aus dem eigentlichen Reaktor, einem Verdampfer,  
einer Pumpe, einer langen Rohrleitung, gegebenenfalls  
mit Verweilgefäß und einer Kolonne. All diese Teile müssen  
aus Materialien gefertigt sein, die gegenüber einer etwa  
100°C heißen sauren, z.B. schwefelsauren Formaldehyd-  
35 Lösung beständig sind. Die generellen Nachteile von  
korrosionsbeständigen Reaktoren sind in der DE-AS 2.103.687

beschrieben. Berechnet man nun die Raumzeitausbeuten, dann ergeben sich wesentlich geringere Werte als für die in der DE-AS 1.543.390 angegebenen Zeitausbeuten.

- 5 In der DE-OS 2.428.719 wird ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus wässrigen Lösungen, die Trioxan zusammen mit Formaldehyd enthalten, beschrieben, wonach 5 bis 15 Gew.-% der Lösungen bei Temperaturen unter 100°C unter vermindertem Druck und bei Verweilzeiten von weniger als 1 Minute abdestilliert werden und anschließend das Trioxan aus dem Destillat isoliert wird. Nachteilig an dieser Verfahrensweise sind die geringen Zeitausbeuten.

- Schließlich ist vorgeschlagen worden, hohe Raumzeitausbeuten an Trioxan auch bei hohen Durchsätzen dadurch zu erreichen, daß in einem Zwangsumlaufreaktor der Quotient aus verdampfter Reaktionsmischung u.aus der durch den Verdampfer umlaufenden Reaktionsmischung 0,001 bis 0,04 beträgt. Um diese Werte zu verwirklichen, benötigt man zwischen Reaktor und Verdampfer Pumpen mit entsprechend großen Förderleistungen.

- Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Trioxan aus wässrigen Formaldehyd-Lösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren in einem Zwangsumlaufreaktor mit Verdampfer bei Verweilzeiten zwischen 2 und 240 Minuten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das den Verdampfer verlassende Dampf-Flüssigkeitsgemisch unter den Flüssigkeitsspiegel der Reaktionsmischung im Reaktor eingeleitet wird und der dampfförmige Produktstrom aus dem Reaktor austritt.

- Weiterhin hat die Erfindung ein kontinuierliches Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Trioxan und cyclischen Formalen zum Gegenstand, wobei eine wässrige Formaldehyd-Lösung, die mindestens ein Diol und/oder mindestens ein Epoxyd enthält, in der vorstehenden Weise behandelt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in überraschender Weise Trioxankonzentrationen im Synthesedampf auch bei hohen Verdampfungsgeschwindigkeiten erhalten, die dem Gleichgewichtswert entsprechen.

5

Die Trimerisierungsreaktion von Formaldehyd zu Trioxan erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsatz von wässrigen, im allgemeinen 30-80 %igen, vorzugsweise 40-70 %igen Formaldehyd-Lösungen, gegebenenfalls unter  
10 Zusatz der bekannten Antischaummittel, in Gegenwart der hierfür bekannten sauren Katalysatoren, wie Mineralsäuren, starken organischen Säuren oder einer, in seiner katalytischen Aktivität entsprechenden Menge eines anderen sauren Katalysators. Als saure Katalysatoren, die weniger  
15 flüchtig als das Reaktionsgemisch sein müssen, haben sich beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure oder saure Ionenaustauscher als brauchbar erwiesen. Die Menge ist nicht kritisch und beträgt in der Regel 2 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 10 %.

20

Falls nach der erfindungsgemäßen Variante ein Gemisch aus Trioxan und mindestens einem cyclischen Formal hergestellt werden soll, werden der wässrigen Formaldehyd-Lösung zweckmäßigerweise 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise  
25 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Formaldehyd, an mindestens einem Diol und/oder mindestens einem Epoxyd zugesetzt.

Die hierfür in Frage kommenden Diole sind vor allem 1,2 Diole, 1,3 Diole und  $\alpha,\omega$ -Diole. Ebenso können statt  
30 der 1,2-Diole auch die entsprechenden Epoxyde oder Gemische aus beiden eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diole verwendet, deren cyclische Formale Siedepunkte von kleiner als 150°C haben und/oder mit Wasser niedrigsiedende Azeotrope (<150°C) bilden oder wasserdampf-  
35 flüchtig sind. Als geeignet haben sich z.B. Äthylenglykol, Äthylenoxyd, Propylenglykol-1,2, Propylenoxyd, Propylen-

glykol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4  
und Buten(3)-diol-1,2 erwiesen. Vorzugsweise werden er-  
findungsgemäß dabei Äthylenglykol bzw. Äthylenoxyd,  
Propylenglykol-1,2 und Butandiol-1,4 eingesetzt und be-  
5 sonders bevorzugt Äthylenglykol bzw. Äthylenoxyd.

Die Reaktion wird erfindungsgemäß in einem bekannten  
Zwangsumlaufreaktor mit Verdampfer durchgeführt. Besonders  
geeignet sind Zwangsumlaufverdampfer, bestehend aus  
10 Reaktionskessel, Pumpe und Verdampfer, wie sie zum Beispiel  
in Ullmann, Bd. 1 (1951), 3. Auflage, Seiten 533 - 537  
beschrieben sind. Die Förderleistung der Pumpe ist dabei  
nicht kritisch; sie richtet sich u.a. nach dem gewünschten  
Verdampfungsgrad.

15

Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktorsystem  
beträgt 2 bis 240 Minuten, vorzugsweise 5 bis 120 Minuten  
und besonders bevorzugt 15 bis 60 Minuten. Die Temperaturen  
20 der Reaktionsmischung liegen je nach Druck zwischen 50°C  
und 150°C, vorzugsweise 95°C und 110°C.

Das Reaktionsprodukt bestehend aus Trioxan, Formaldehyd  
und Wasser sowie ggf. cyclischen Formalen wird im Ver-  
25 dampfer verdampft. Hierzu kann bei Normaldruck, unter ver-  
mindertem Druck, beispielsweise zwischen 150 und 950 mbar  
oder unter Überdruck, beispielsweise 1 - 4 bar, gear-  
beitet werden. Vorzugsweise wird bei Normaldruck  
gearbeitet.

30

Der Verdampfungsgrad (Quotient aus verdampfter Produkt-  
menge und durch den Verdampfer umlaufende Produktmenge x  
100) der Reaktionsmischung im Verdampfer liegt beim er-  
findungsgemäßen Verfahren, beispielsweise zwischen 0,1  
35 bis 25 %, vorzugsweise zwischen 1 und 20 % und besonders  
vorteilhaft zwischen 6 und 14 %.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das den

030041/0326

Verdampfer verlassende Flüssigkeitsdampf-Gemisch mittels eines Tauchrohres in den Reaktorkessel unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Reaktionsmischung eingeleitet. Dieses Abtauchen in die Reaktionsmischung sollte so tief wie möglich vorgenommen werden, damit ein optimaler Stoffaustausch und eine optimale Rührung des Reaktorinhalts (Mammutpumpenprinzip) gewährleistet ist. Die Eintauchtiefe sollte beispielsweise 20-80 %, vorzugsweise 30-70 % des verwendeten Reaktorfüllstandes betragen. Dabei müssen Abtauchtiefe, Pumpenart und Pumpenanordnung so aufeinander abgestimmt sein, daß keine Kavitation auftreten kann.

Zur Verbesserung des Stoffaustausches zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und des Mammutpumpenprinzips kann eine zusätzliche Durchmischung des Reaktorinhalts durch Installation der hierfür bekannten Trennelemente in den Reaktor, wie zentrisch um das Tauchrohr angeordneten Metallblechen, vorzugsweise in Zylinderform entsprechend Abb.1, erfolgen.

Der das Reaktorsystem verlassende Synthesedampf wird in üblicher Weise entweder als Dampf oder als Kondensat mittels einer Rektifikation, wie z.B. in der GB-PS 1.012.372 beschrieben, angereichert. Die anfallende trioxanreiche Fraktion, die ggf. auch cyclische Formale enthält, kann dann z.B. durch Extraktion mit einem mit Wasser nichtmischbaren Lösungsmittel für Trioxan und ggf. cyclische Formale, wie Methylenchlorid und anschließender Neutralisation und fraktionierte Destillation oder Kristallisation gereinigt werden. Auch andere bekannte Trennverfahren können hierfür Einsatz finden, wie beispielsweise in Process Economics Program, Stanford Institut Report 23 (1967) S.181 oder in der DE-OS 1.570.335 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch verfahrenstechnisch besonders vorteilhaft, da hierbei außer z.B. einer zwischen Reaktor und Verdampfer installierten Pumpe keine Ver-



größerung des Reaktionsraums durch Zusatzaggregate notwendig ist, um auch bei hohen Verdampfungsgeschwindigkeiten Synthesedampf mit dem höchstmöglichen Trioxangehalt, der dem Gleichgewichtswert in der Gasphase für das Verteilungs-  
5 gleichgewicht von Trioxan in flüssiger und gasförmiger Phase entspricht, zu erzeugen. Nach früher beschriebenen Verfahren ist dieser Trioxangehalt nur bei Arbeiten mit niederen Verdampfungsgeschwindigkeiten oder nach der in der DE-AS 1.543.390 beschriebenen, aufwendigeren Ver-  
10 fahrensweise realisierbar. Erfindungsgemäß sind somit Raumzeitausbeuten erreichbar, die wesentlich höher sind als die nach den früher beschriebenen Verfahren erzielten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht außerdem eine  
15 Trioxansynthese mit einem minimalen Energiebedarf; es weist also eine günstige Energiebilanz auf.

Weiterhin zeichnet sich die Verfahrensweise gemäß der Erfindung dadurch aus, daß durch die kurzen Verweilzeiten  
20 bei Anwendung hoher Verdampfungsgeschwindigkeiten, die Bildung von Nebenprodukten wie z.B. Ameisensäure zurückgedrängt wird. In gleicher Weise wirken sich geringe Katalysatorsäure-Konzentrationen oder die Verwendung von Ionenaustauscher aus.

25 Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern.

Beispiele

- Die verwendete Versuchsanordnung ist in anliegender Figur skizziert. Der Reaktor besteht darin aus dem
- 5 Kessel (1), dem Verdampfer (2), im speziellen Fall einem Röhrenwärmetauscher und der Pumpe (3). Bei (4) wird wässrige Formaldehydlösung nachdosiert. Der saure Katalysator wird zusammen mit wässriger Formaldehydlösung im Reaktionsgefäß (1) vorgelegt, während bei (5) das
- 10 Destillat abgezogen wird. (7) bedeutet ein zylindrisches Trennelement zum besseren Stoffaustausch zwischen flüssiger u. gasförmigen Phase. Das den Verdampfer verlassende Flüssigkeits-Dampfgemisch wird in den Kessel unterhalb des Flüssigkeitsspiegels über das Tauchrohr (6) eingeleitet.
- 15 Die Eintauchtiefe des Einleitungsrohres beträgt 70 % des Reaktorfüllstandes.

- Im Reaktionskessel (1) werden jeweils 1 000 g einer Mischung, bestehend aus 90 Teilen einer 63,5 %igen wässrigen
- 20 Formaldehydlösung und 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure vorgelegt. Der Kessel (1) ist auf 95°C temperiert. Das Gemisch wird mittels der Pumpe (3) durch den Verdampfer (2) gepumpt. Der Verdampfer (2) wird je nach dem gewünschten Durchsatz verschieden stark beheizt. Der das System
- 25 verlassende Synthesedampf wird in einem Quenchsystem total kondensiert. Das Kondensat wird auf Trioxan und Formaldehydgehalt untersucht. Entsprechend dem verdampften Anteil wird 63,5 %ige Formaldehydlösung nachdosiert. Die Versuchsdauer beträgt jeweils 6 Stunden. Die Ergebnisse
- 30 sind zusammen mit den Vergleichsversuchen in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengestellt.

- Man sieht an Tabelle 1 (Beispiel 1 - 3), daß die Trioxankonzentrationen im Synthesedampf unabhängig vom
- 35 Verdampfungsgrad im Verdampfer sind.

Tabelle 1

5	Beispiel	Trioxan im	Verdampfungs-	Umsatz	Verweilzeit
	Nr.	Destillat	grad		
		%	%	%	h
1		22,3	1,2	35,1	1,00
2		21,5	2,5	33,8	0,96
3		22,6	11,1	35,6	1,00

10

Aus Tabelle 2 kann man erkennen, daß bei identischen Verweilzeiten die Trioxankonzentrationen im Synthesedampf sowohl beim erfindungsgemäßen Verfahren als auch beim Vergleichsbeispiel (gemäß DE-AS 1.543.390) größer als

15 20 Gewichtsprozent sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich aber durch wesentlich höhere Raumzeitausbeuten bedingt durch die bedeutend kleineren Reaktionsvolumina als beim Vergleichs-

20 verfahren (DE-AS 1.543.390) aus.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Formaldehyd- konzentration Einlauf %	Verweilzeit h	Trioxan im Destillat %	Reaktorvolumen	Verhältnis der Reaktions- volumina	Umsatz zu Trioxan %	Verhältnis der Raumzeit-Aus- beuten
4	63,5	0,3	22,4	Reaktor, Verdampfer, Pumpe,	1	35,3	1
5 *	63,5	0,3	20,8	Reaktor, Ver- pumpe, Ver- dampfer, Kolonne, lange Rohrleitung	1,5 - 2	32,8	0,68 - 0,51

\* gemäß Beispiel 2 der  
DE-AS 1.543.390

030041/0326

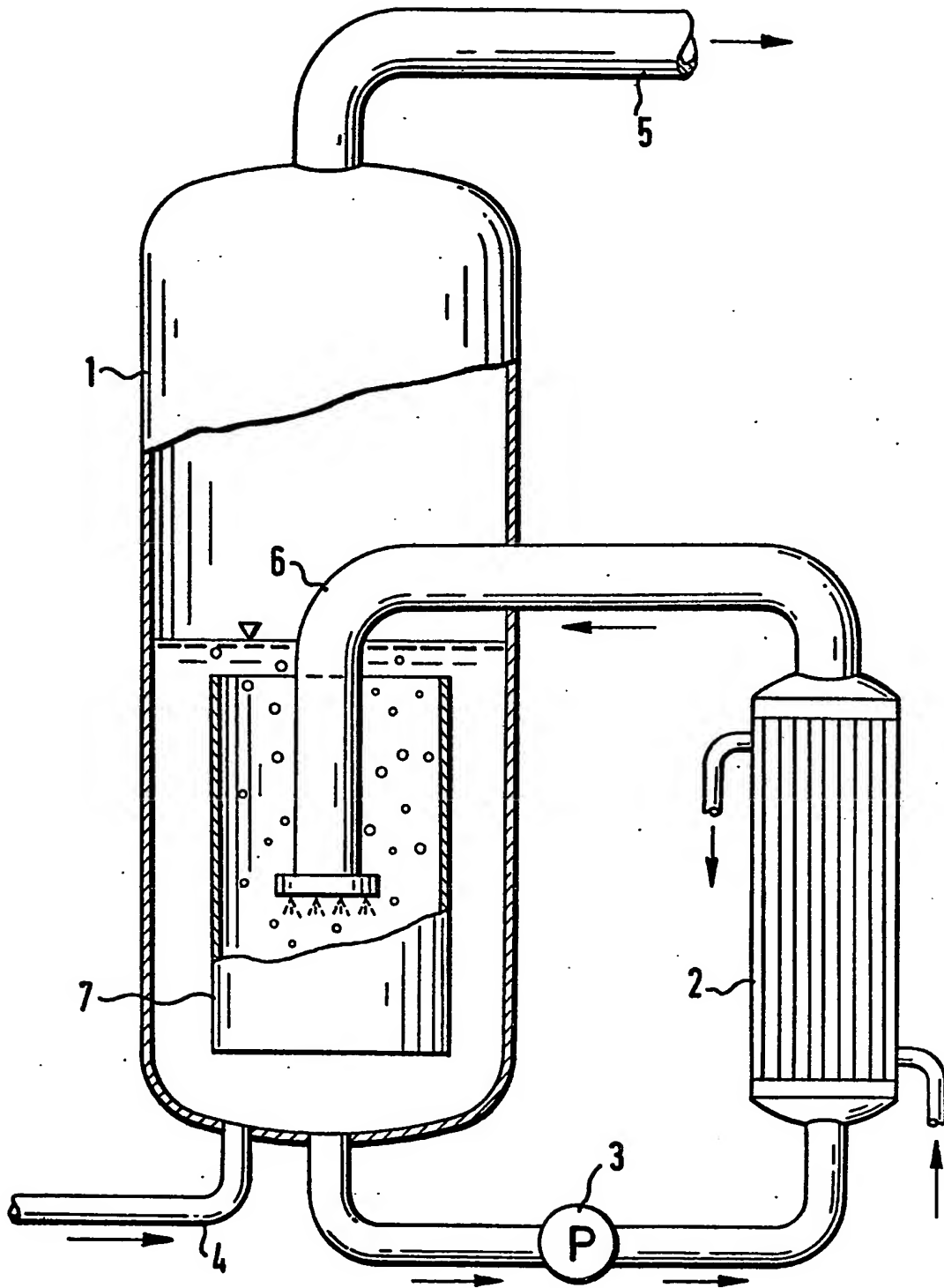
2912767

11.

12.  
Leerseite

13.  
2912767

Nummer: 29 12 767  
Int. Cl.2: C 07 D 323/06  
Anmeldetag: 30. März 1979  
Offenlegungstag: 9. Oktober 1980



030041/0326

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**